

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-315670

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
H01L 21/306
H01L 21/308

(21)Application number : 11-124162

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.04.1999

(72)Inventor : NAKAMURA AKINOBU
HASE USHIO

(54) CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute effective cleaning by dispersing noble metal and a noble metal oxide film in first cleaning fluid and removing them by second cleaning fluid.

SOLUTION: First cleaning fluid has a ability that etching speed is not less than 3 nm at every minute and it is set to be fluid containing HF or alkaline one. A process for dispersing noble metal and a noble metal oxide film which are stuck to a part except for a desired part in first cleaning fluid by cleaning is provided. The etching speed of second cleaning fluid is made smaller than that of first cleaning fluid, and second cleaning fluid has an operation for generating electrostatic or stereoscopic repulsive force by controlling surface potential, surface tension and surface adsorption quantity. A process for removing noble metal and noble metal oxide which are stuck again is provided. Alkaline cleaning fluid is desirable, an electrostatic repulsive operation is obtained and the re-sticking of contamination can be suppressed. Cleaning fluid containing ammonia is desirable, the remaining of cleaning fluid can be reduced and a rinsing process after cleaning can be simplified.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A cleaning method of a semiconductor substrate which formed the precious metals or a precious-metals oxide characterized by comprising the following.

A process which makes said 1st penetrant remover distribute said precious metals or a precious-metals oxide which adhered by washing said semiconductor substrate with the 1st penetrant remover in addition to a desired part.

A process of removing said precious metals or a precious-metals oxide which carried out the reattachment with the 2nd penetrant remover.

[Claim 2]A cleaning method of a semiconductor substrate of the 1st statement of a claim that an oxide film is formed in parts other than an element formation part of a substrate at least before forming said precious metals or a precious-metals oxide, and is characterized by a thing of said oxide film for which a surface portion, or an oxide film and a substrate face are removed at least with said 1st penetrant remover.

[Claim 3]A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 1 or 2 by which said 1st penetrant remover is being [an etch rate / a thing of not less than 3 nm/m] characterized.

[Claim 4]A cleaning method of a thing in which said 1st penetrant remover contains HF, or the semiconductor substrate according to claim 3 being an alkaline fluid.

[Claim 5]A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 3 or 4, wherein said 1st penetrant remover contains at least one sort of an oxidizer, a chelating agent, a surface-active agent, and alcohol.

[Claim 6]A cleaning method of the semiconductor substrate according to any one of claims 1 to 5, wherein said 2nd penetrant remover is what has the operation which prevents reattachment of contamination by control of electrostatic repulsion, steric repulsion, surface tension, etc.

[Claim 7]A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 6, wherein said 2nd penetrant remover is an alkaline solution containing 1 or two or more ingredients which are chosen from a group which consists of ammonia, tetramethylammonium hydroxide, and hydroxylation trimethyl (2-hydroxy) ethylammonium.

[Claim 8]A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 6 or 7, wherein said 2nd penetrant remover contains at least one sort of an oxidizer, a chelating agent, a surface-active agent, and alcohol.

[Claim 9]A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 5 or 8 which consists of at least one sort as which said oxidizer is chosen from hydrogen peroxide solution, ozone, nitric acid, sulfuric acid, perchloric acid, and oxygen.

[Claim 10]Said chelating agent Ethylenediaminetetraacetic acid, transformer 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid, A cleaning method of the semiconductor substrate according to claim 5 or 8 which consists of at least one sort chosen from nitrilotriacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine N,N',N'-Tori acetic acid, or these salts.

[Claim 11]A cleaning method of the semiconductor substrate according to any one of claims 1 to

10, wherein said precious metals or a precious-metals oxide includes 1 or two or more materials which are chosen from a group which consists of Cu, Au, Pt, Ir, Ru, TiN, WN, IrO₂, and RuO₂.

[Claim 12]A cleaning method of the semiconductor substrate according to any one of claims 1 to 11 characterized by impressing an ultrasonic wave when performing said washing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of washing effectively the semiconductor substrate which formed the method of washing a substrate especially the precious metals, or a precious-metals oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the art of using ferroelectrics, such as PZT and BST, as a capacity insulation film instead of the conventional silicon oxide or nitrogen oxides is actively studied from the industrial request. The method of using metal, such as Pt and Ir, as an electrode layer of these capacity insulation films is studied widely. Aiming at utilization of the non-volatile RAM in which the low operating potential which is not in the former and high-speed write-in read-out are possible, the production technology of the highly precise thin film is searched for.

[0003]Metal, such as Pt of electrode layer material and Ir, will have big influence on the electrical property of a device, when contamination arises with such materials, while it excels in heat resistance or conductivity and has chemically the characteristic of being stable. For this reason, it has been such an important technical problem that management of metallic contamination influences the yield of a product in a ferroelectrics process.

[0004]Hereafter, the conventional manufacturing method of the ferroelectric capacitive element which equipped the electrode layer with the precious metals and a precious-metals oxide is explained, referring to drawings.

[0005]First, a MOS transistor is formed on the silicon substrate 10 like drawing 5 (a) using a publicly known method. The silicon oxide 11 is first formed by thermal oxidation. Subsequently, these are patterned and a gate electrode is formed, after forming the phosphorus doped polysilicon 12 and WSi13 in this order. Next, the impurity diffused layer 14 is formed by an ion implantation, and MOSFET is completed. Next, as shown in drawing 5 (b), after forming the silicon oxide (BPSG) 16 which contained boron as an interlayer insulation film with a CVD method, the opening of the contact hole is carried out by etching, and Ti film 17 and the tungsten film 18 are formed in this order in a hole. A tungsten plug is formed of the above. It continues, and like drawing 5 (c), after forming the capacity lower electrode layer 21, PZT film 20 and the capacitance-upper-electrodes layer 19 are formed in this order. For example, the laminated structure of IrO₂/Ir is used for Pt/TiN/Ti and the capacitance-upper-electrodes layer 19 at the capacity lower electrode layer 21, and it forms by both sputtering. A PZT film is formed with a CVD method etc. Next, the photoresist 22 is formed on the capacitance-upper-electrodes layer 19 (drawing 6 (a)). Subsequently, dry etching of the capacity lower electrode layer 21, PZT film 20, and the capacitance-upper-electrodes layer 19 is carried out by using this photoresist 22 as a mask, and it is considered as predetermined shape (drawing 6 (b)). In this process of a series of, the contaminant 23 adheres to the rear face of a substrate (drawing 6 (c)). This contaminant 23 is produced in a substrate rear by the transfer from the contaminant accumulated in the device conveyance system, the surroundings lump at the time of sputtering membrane formation, etc.

A polluting component is a resultant of the charge of a ferroelectric film material, electrode layer material, photoresist materials and such materials, and etching gas, etc.

The cross contamination to other substrates arises with this contaminant 23, and, in the case of the metallic contamination by electrode layer ingredients, such as Pt and Ir, the electrical property of devices, such as a leakage characteristic and life time, becomes with the cause of deteriorating remarkably, especially.

[0006]The influence of the metal impurity on a semiconductor substrate is described, for example in the 182nd page of Tadahiro Omi work "ultra clean ULSI art" (Baifukan 1995).

According to this literature, the metal impurity on a semiconductor substrate, Electrical property degradation of PN-junction current leakage, poor oxide film resisting pressure, a carrier lifetime fall, etc. is brought about, In order to avoid these degradation, it is being described that it is necessary to make metal impurity concentration of a semiconductor substrate surface below into 10^{10} atoms/cm² at least in 16MbitDRAM. The semiconductor manufacturing process of the actual condition of having processes, such as resist-ashing, reactive ion etching, and an ion implantation, is described that the metallic contamination about 10^{13} atoms/cm² is not avoided to a silicon wafer.

[0007]In order to avoid the problem of such metallic contamination, washing of a substrate is performed in a semiconductor manufacturing process. RCA washing is known in washing of a silicon substrate. RCA washing is described at the RCA review, the 31st volume, No. 2, and the 187-206th page (RCA Review, P.187-206, VOL.31, NO.2, JUNE, 1970) in June, 1970. According to the above-mentioned literature, by RCA washing, many alkali cleaning is used for acid for acid cleaning to particle contamination to the metallic contamination of fusibility. As a penetrant remover used for acid cleaning, there are HPM (mixed liquor of chloride and hydrogen peroxide solution), SPM (mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide solution), DHF (rare fluoric acid), etc., and it washes by dissolving the metallic contamination adhering to a silicon surface into a penetrant remover. Since especially DHF has the operation which dissolves silicon oxide, it is used also for removal of a natural oxidation film etc. On the other hand by alkali cleaning, APM (mixed liquor of an ammonia solution and hydrogen peroxide solution) is used in many cases, The neighborhood of the surface of silicon is dissolved, the lift off of the stuck particles is carried out, they are washed, and the reattachment is prevented by the electrostatic repulsion operation between the electric double layers formed in the surface of the adhesion particle by which the lift off was carried out further, and a silicon substrate, etc.

[0008]The cleaning method of the metallic contamination on a semiconductor substrate is indicated by the JP,7-45580,A gazette. In this invention, after removing the natural oxidation film of a substrate face by washing a semiconductor substrate using an HF aqueous solution, the mixed liquor of HF, HCl, H₂O₂, and pure water washes a substrate face.

Therefore, suppose that it is effectively removable of metallic contamination, such as Cu. The cleaning method of the semiconductor substrate for Cu contamination is mainly indicated by the JP,8-264499,A gazette. A substrate face is made to contact at the temperature of 60 °C or less in this invention using the solution which contains chloride or formic acid, hydrogen peroxide, and fluoric acid as a penetrant remover.

Therefore, it is supposed that the Cu contamination of a substrate face will be removable.

[0009]The cleaning method of the particle contamination on the semiconductor substrate which uses ozone water and ammonia for a JP,10-112454,A gazette is indicated. By etching a substrate face next with the penetrant remover which mixed ammonia in ozone water, after immersing a semiconductor substrate in ozone water and oxidizing the surface in this cleaning method, Disassembly of hydrogen peroxide and generating of micro roughness which were the faults of the conventional APM washing are improved, and it is supposed that particle contamination will be effectively removable.

[0010]The cleaning method which removes both the metallic contamination in silicon system material and particle contamination is indicated by the JP,7-22363,A gazette. In this invention, after carrying out preceding paragraph washing of the silicon system material using penetrant

removers, such as APM, HPM, and SPM, it washes using the liquid which added chloride to fluoric acid in the final cleaning process.

Therefore, it is supposed that impurities, such as heavy metal pollution, such as Cu, particle contamination, and a natural oxidation film, will be removable.

[0011]In the thermal diffusion process of Au to a silicon wafer, the manufacturing method of the semiconductor device from which surplus Au which remained in the silicon wafer surface is removed using aqua regia is indicated by the JP,61-274330,A gazette. In the pattern process of Pt wiring on a semiconductor substrate in a JP,3-236234,A gazette, The manufacturing method of the semiconductor device from which unnecessary Pt which remained on the substrate after etching further is removed using said aqua regia is indicated using the aqua regia diluted to 50 to 80% as an etching reagent.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since metallic contamination, such as Pt and Ir, is inertness chemically, it is difficult to carry out dissolution removal using the conventional acidic washing liquids, such as HPM, SPM, and DHF.

[0013]Although a high cleaning effect is acquired to the heavy metal pollution of the fusibility of Cu, Fe, nickel, etc., the cleaning method indicated by the JP,7-45580,A gazette, the JP,8-264499,A gazette, and the JP,7-22363,A gazette, To precious-metals contamination of poor solubility, such as Pt and Ir, a cleaning effect is hardly acquired.

[0014]The cleaning method indicated by the JP,8-264499,A gazette, Since the etching operation of a substrate occurs, although a cleaning effect is acquired, since only the etch rate which fully carries out the lift off of the precious-metals contamination of Pt which adhered firmly on the substrate, Ir, etc. is not obtained, the problem on which contamination remains arises.

[0015]When adapted for a cleaning method [in / for the removing method of the precious metals using the aqua regia indicated by the JP,61-274330,A gazette and the JP,3-236234,A gazette / this invention], to Au of fusibility, and Pt contamination, can expect a cleaning effect from aqua regia, but. It is difficult for aqua regia to carry out dissolution removal to poorly soluble Ir and Ru contamination.

[0016]As mentioned above, very advanced cleanliness was demanded in the ferroelectrics process in recent years, and this demand was not able to be met even if it used the conventional cleaning methods, such as the above-mentioned RCA washing.

[0017]In light of the above-mentioned circumstances, this invention is a thing.

The purpose is to provide the method of removing effectively the metallic contamination produced in a substrate rear in **.

[0018]

[Means for Solving the Problem]As mentioned above, washing of the conventional metallic contamination is due to operation of dissolving into acidic washing liquid and removing metallic contamination, but since metal, such as Pt and Ir, hardly dissolves in common acidic washing liquid, it is difficult to dissolve like removal of the conventional metallic contamination and to remove. Even when a lift off tends to be carried out like washing of particle contamination and it is going to remove, in a penetrant remover used for washing of the conventional particle contamination, it is difficult to carry out the lift off of the precious-metals contamination of Pt, Ir, etc. which adhered to a substrate firmly, and it cannot fully be washed. Therefore, as for washing of metallic contamination, such as Pt produced in a substrate in a ferroelectrics process etc., and Ir, it is desirable to wash by a different method from washing of the conventional metallic contamination or particle contamination.

[0019]This invention persons considering precious-metals contamination from a different viewpoint from the conventional metallic contamination, and sticking to (1) precious metals as insoluble particle contamination in a substrate face, and (2) It found out by experiment that particle of the precious metals was charged in negative in an alkali solution. Based on this result, washing of precious-metals contamination finds out that not dissolution removal applied to washing of the conventional metallic contamination but a method using lift off effect of

contamination by etching of a substrate applied to washing of particle contamination is more effective. According to this invention persons' experiment, with penetrant removers, such as APM used for washing of the conventional particle contamination. It turned out that sufficient lift off effect is not acquired to washing of precious-metals contamination since the etch rate is insufficient, but the lift off of the precious-metals contamination can fully be carried out if it is a penetrant remover which has an etch rate of not less than 3 nm/m.

[0020] Drawing 9 is a related figure of an extraction ratio of contamination and an etch rate which adhered on silicon. In drawing 9, an extraction ratio of contamination carries out soak cleaning of the contamination wafer to HF or an aqueous ammonia solution which has a predetermined etch rate for 5 minutes, and analyzes and calculates quantity of contaminant of a wafer before and behind washing. It turns out that it is easy to remove ** and Pt contamination on an oxide film compared with a thing on silicon that it is hard to remove Pt contamination from this figure compared with PSL particle contamination. However, even when precious-metals contamination was strong and an adhesion operation on a substrate carried out a lift off by the above-mentioned washing rather than the usual particle contamination, in acidic washing liquid, it also became clear by experiment that a problem peculiar to precious-metals contamination of carrying out the reattachment exists (drawing 7 (a), (b)).

[0021] It is that this invention persons wash a substrate to this problem using the 1st penetrant remover that has a predetermined etch rate first, It found out that it could remove effectively, without making precious-metals contamination of Pt, Ir, etc. remain on a substrate by carrying out the lift off of the precious-metals contamination, making it distribute in a penetrant remover, and washing contamination which carried out the reattachment into said penetrant remover further using the 2nd high penetrant remover of contamination reattachment depressor effect (drawing 8). It is thought that this shows that a lift off of contamination and reattachment control are acting effectively.

[0022] According to this invention which solves an aforementioned problem, a semiconductor substrate which formed the precious metals or a precious-metals oxide, Said precious metals or a precious-metals oxide film which adhered by washing with the 1st penetrant remover in addition to a desired part with a process which said 1st penetrant remover is made to distribute, and the 2nd penetrant remover. A cleaning method of a semiconductor substrate including a process of removing said precious metals or a precious-metals oxide which carried out the reattachment is provided.

[0023] After forming the precious metals or a precious-metals oxide on a semiconductor substrate according to the cleaning method of an above-mentioned semiconductor substrate, After processing metallic contamination which adhered in addition to a part of a request of a substrate using a penetrant remover which has a predetermined etch rate, it processes with a drug solution with a particle removing effect, and is washing gradually. Thereby, metallic contamination which adhered in addition to a part of a request of a substrate is removed effectively.

[0024]

[Embodiment of the Invention] This invention has the feature in washing of contamination adhering to the semiconductor substrate which formed the precious metals or a precious-metals oxide. Therefore, at the cleaning method in this invention, the candidate for washing will not have restriction, especially if said precious metals or a precious-metals oxide film is formed on the semiconductor substrate. Specifically, a capacitive element etc. are mentioned. In a capacitive element, the demand standard over cleanliness is high and the effect of this invention is demonstrated more notably. Since this invention has the feature in washing of the metallic contamination adhering to a substrate, the kind in particular of semiconductor substrate is not limited, but can also use a SOI substrate, the substrate which consists of an III-V fellows semiconductor material besides a silicon substrate, etc.

[0025] The method for film deposition in particular of the precious metals or a precious-metals oxide is not limited. For example, membranes can be formed by publicly known methods, such as PVD, a CVD method, and sputtering process. The precious metals or the precious-metals oxide in this invention is used, for example as the lower electrode of a capacitive element, and an

upper electrode. The capacitive element which uses a ferroelectric etc. as a capacity insulation film, for example can be mentioned to a capacitive element. A ferroelectric has spontaneous polarization and refers to material with the character which it can reverse by an electric field here. Specifically BST ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$), PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), PLZT ($\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), Metallic oxides which consist of perovskite system materials, such as $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, such as a film (it is $0 \leq x \leq 1$ and $0 < y < 1$ about all of the above-mentioned compound here.) and Ta_2O_5 , can be mentioned.

[0026]As for an electrode material, when using the precious metals or a precious-metals oxide as an electrode of a capacitive element in this invention, it is desirable to choose suitably according to the material of a capacity insulation film. Although various materials are used as an electrode, it is preferred that it is a thing containing 1 or two or more materials which are chosen from the group which consists of Pt, Au, Ir, Ru, Cu, TiN, WN, IrO_2 , and RuO_2 . It is because it excels in chemical stability, heat resistance, and conductivity and has the characteristic suitable as an electrode material of a capacitive element. When such a material is chosen, the effect of this invention is demonstrated more notably. Namely, when such materials are applied to a capacitive element, while the characteristic excellent in chemical stability, heat resistance, and conductivity is obtained, when contamination arises with such materials. It became the cause of producing degradation of a remarkable electrical property to a device, and since it was still more chemically stable, it had the technical problem that it was difficult to remove using a penetrant remover. In the method of this invention, since this technical problem is solved, the characteristic which was excellent in the above-mentioned material can fully be harnessed.

[0027]The method for film deposition in particular of an oxide film is not limited. For example, membranes can be formed by publicly known methods, such as a CVD method and an oxidation method by heating in an oxidizing atmosphere. Since it has the operation which makes it control that such an oxide film has the operation which reduces the adhesion force of contamination, and metallic contamination diffuses it inside a substrate, washing will become more effective.

[0028]Said precious metals or the precious-metals oxide film which adhered in addition to the desired part by washing in the cleaning method in this invention using the drug solution which has a predetermined etch rate with the process which said 1st penetrant remover is made to distribute, and the 2nd penetrant remover. The contamination containing the electrode layer ingredient etc. which adhered in addition to the part of a request of a substrate by the process of removing said precious metals or the precious-metals oxide which carried out the reattachment is removed. It is satisfactory even if it adds other washing before the 1st washing process or the 2nd washing process.

[0029]The kind in particular of penetrant remover used for the washing process of this invention is not limited, but can use various things. For example, ammonia, tetramethylammonium hydroxide (TMAH), And 1 or containing-two or more mixed liquor can be used for acidic solutions, such as alkaline solutions, such as hydroxylation trimethyl (2-hydroxy) ethylammonium, fluoric acid, and ammonium fluoride, or these solution ingredients.

[0030]As for the 1st penetrant remover, in this invention, it is preferred that an etch rate is what has the performance of not less than 3 nm/m, and the contaminant adhering to the rear face of the substrate can be removed much more effectively by using such a penetrant remover.

[0031]As for the 1st penetrant remover, in this invention, it is preferred that they are a thing containing HF or an alkaline fluid. It is because such a penetrant remover can control the etch rate of a substrate by adjustment of constituent concentration and it can wash effectively.

[0032]As for the 2nd penetrant remover, in this invention, it is preferred that an etch rate is smaller than said 1st penetrant remover. It is because the drug solution with a small etch rate cannot change the surface state of a semiconductor substrate a lot, can remove particle and can control the reattachment effectively.

[0033]As for the 2nd penetrant remover, in this invention, it is preferred to have the operation which produces electrostatic or three-dimensional repulsive force by control of surface potential, surface tension, the surface amount of adsorption, etc. The drug solution which has

such an operation is because the cleaning effect which could remove effectively the particle contamination which remained on the substrate in said 1st washing process, and was more excellent is acquired.

[0034]In this invention, as for the 2nd penetrant remover, it is preferred that it is what controls the reattachment of contamination, and especially an alkaline penetrant remover is preferred for it. As an alkaline penetrant remover, the penetrant remover containing an ammonia solution, amines, ammonium salt, etc. is used, for example. Among these, even when any are chosen, the electrostatic repulsion operation resulting from being alkalinity is obtained, and the reattachment of contamination can be controlled. However, much more advantages can be acquired by choosing a specific kind of thing among the above. For example, it is preferred to contain 1 or two or more ingredients which are chosen from the group which consists of ammonia, tetramethylammonium hydroxide (TMAH), and hydroxylation trimethyl (2-hydroxy) ethylammonium. If the penetrant remover containing such an ingredient is used, etching a substrate, the reattachment of contamination can be controlled and electrode material contamination can be removed much more effectively. There is also little survival of a penetrant remover ingredient and it is rare to stick to a substrate etc. and to have an adverse effect on the characteristic. The advantage that the rinse process after washing can be simplified is also acquired. Among these, especially the penetrant remover containing ammonia is preferred. Especially survival of a penetrant remover can be reduced and the rinse process after washing can be simplified remarkably. Management of the concentration of a penetrant remover, etc. is easy and dispersion in processing by change of a penetrant remover presentation can be reduced.

[0035]In this invention, the penetrant remover can make washing more effective by containing an oxidizer, chelate material, and a surface active substance. A chelating agent means metal, a metallic oxide, especially the compound that has the capability to form a chelate complex to an etch residue, and, as for a surface active substance, the adsorbing action to an interface says the thing of a high substance here.

[0036]As an oxidizer, hydrogen peroxide, nitric acid, sulfuric acid, perchloric acid, ozone, oxygen, etc. can be used, its washing is more effective, in order that the penetrant remover in which these oxidizers were contained may have the operation which reduces the adhesion force of contamination and controls the reattachment by carrying out hydrophilization of the surface of a substrate and may decompose contamination of an organic matter etc. further — it becomes.

[0037]As a chelating agent, specifically Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Transformer 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), Compounds, such as nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), and N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine N,N',N'-Tori acetic acid (EDTA-OH), or these salts are mentioned. When using a salt, the salt which does not have an adverse effect on the characteristic of a semiconductor device is preferred, and the salt which does not contain metal like especially ammonium salt is preferred. 1 thru/or 10,000 ppm of content of a chelating agent shall be 10 thru/or 1,000 ppm more preferably to an alkaline penetrant remover. If this concentration is too thin, sufficient chelate effect will not be acquired, but if too conversely deep, it will become a factor which an organic matter remains [factor] in a substrate face and degrades the performance of a semiconductor device, or expense will start processing of waste fluid. If such a chelating agent is used, the removing effect of metallic contamination not only increases, but it can prevent the reattachment of the once removed metallic contamination effectively.

[0038]As a surface active substance, alcohols, a surface-active agent, etc. can be mentioned, for example. It is because the penetrant remover containing such a surface active substance has the operation which permeates easily between the surface of a substrate, and contamination since surface tension is low, and controls the surface potential and the three-dimensional repulsive force of a substrate face further, so it can raise the removing effect of contamination.

[0039]When washing in this invention, it is preferred to impress an ultrasonic wave. A cleaning effect can be further heightened by doing in this way. Under the present circumstances, as for the frequency of an ultrasonic wave, it is preferred to be referred to as not less than 800 kHz. If it is less than 800 kHz, a damage may be given to a wafer and the detergency by an ultrasonic

wave may not fully be obtained. In this invention, various cleaning methods are applicable. For example, it can carry out with dip coating, a spray method, a roll coating method, a spin coat method, or other mechanical methods.

[Example](Example 1) This example shows an example of the manufacturing method of the semiconductor device provided with the capacitive element containing a noble metal electrode film and a ferroelectrics film. This example is described with reference to drawing 1.

[0040]The MOS transistor was first formed on the silicon substrate 10 like drawing 1 (a). About 10 nm of thickness formed the silicon oxide 11 which turns into gate oxide on the silicon substrate 10 surface by thermal oxidation. Subsequently, on it, the phosphorus doped polysilicon 12 and WSi₁₃ were formed as 100 nm of thickness with the CVD method, respectively. The silicon oxide 11, the phosphorus doped polysilicon 12, and WSi₁₃ were patterned continuously, and the gate electrode was formed. Gate length could be 0.3 micrometer. Next, the impurity diffused layer 14 was formed by the ion implantation. MOSFET was completed all over the field separated with the isolation oxide film 15 as mentioned above.

[0041]Next, the contact plug was formed as shown in drawing 1 (b). After forming the silicon oxide (BPSG) 16 which contained boron as an interlayer insulation film first with a CVD method, flattening was carried out by the CMP method. Subsequently, after carrying out the opening of the contact hole by etching, Ti film 17 was formed as a barrier metal, and the tungsten film 18 was further formed on it. This formed the tungsten plug.

[0042]Next, the layer which constitutes ferroelectric capacity as shown in drawing 1 (c) was formed. The weld slag of a Ti film and the TiN film was carried out continuously first, on it, a 100-nm Pt film was formed and the capacity lower electrode layer 21 was formed. Next, PZT film 20 (100 nm of thickness) was formed with the CVD method. NO₂ was used as an oxidizer, using screw dipivaloyl meta-NATO lead, titanium iso polo POKISHIDO, and zirconium butoxide as material gas. The substrate temperature at the time of membrane formation was 400 **, and total pressure of the gas in the vacuum housing at the time of membrane formation was set to 5×10^{-3} Torr. IrO₂ and Ir were continuously formed by sputtering process, and the capacitance-upper-electrodes layer 19 was formed. Next, as shown in drawing 2 (a), the photoresist 22 was formed on the capacitance-upper-electrodes layer 19. Resin of a cresolnovolak system was used as a resist material. Subsequently, dry etching of the capacity lower electrode layer 21, PZT film 20, and the capacitance-upper-electrodes layer 19 was carried out by having used this photoresist 22 as the mask, and it was considered as predetermined shape (drawing 2 (b)).

[0043]In this process of a series of, as shown in drawing 3 (a), the metallic contamination 23 which consists of a resultant of the charge of a ferroelectric film material, electrode layer material and these, and etching gas, etc. adhered to the rear face of the wafer. The etching process was performed using the HF solution which has an etch rate of 30 nm/m for this metallic contamination 23, and it washed using the ammonia hydrogen peroxide mixed liquor which subsequently has an etch rate of 0.2 nm/m. Each washing time was carried out for 3 minutes. The device shown in drawing 4 was used when washing. In the device shown in drawing 4, the wafer 24 was turned to the revolving wafer buck 25, the contamination side was turned up, and it installed. With the vacuum pump (un-illustrating) provided in the revolving wafer buck 25, the wafer 24 carried out vacuum suction of the contact portion, and was fixed. In the contamination side of the wafer 25, the penetrant remover (un-illustrating) or pure water (un-illustrating) stored, respectively was sprayed and washed via the nozzle 29 through the piping 28 to the depot 26 and the depot 27. At this time, by rotating the revolving wafer buck 25, the wafer 24 was rotated and the penetrant remover (un-illustrating) was diffused in the whole contamination side of the wafer 25. The ultrasonic wave with a frequency of 800 kHz was impressed to the penetrant remover (un-illustrating) with the ultrasonic wave oscillator 30. By washing the above-mentioned wafer using the washing station concerned, the metallic contamination 23 shown in drawing 3 (a) was removed.

[0044>About the above-mentioned wafer, the quantity of contaminant of iridium, platinum, copper, and lead adhering to the wafer back face before and behind washing was analyzed using the total-internal-reflection X-ray fluorescence (TRXRF) device. The result is shown in Table 1.

[0045]It continued, the photoresist 22 was exfoliated using resist removing liquid, and PZT capacity was completed (drawing 3 (b)).

[0046]By this example, after forming Pt capacity lower electrode, a PZT film, and IrO_2/Ir capacitance upper electrodes, described how to pattern capacity by the dry etching method, but. First, after patterning a capacity lower electrode by dry etching, membrane formation of PZT may be performed, subsequently an upper electrode may be formed, and an upper electrode may be patterned. If this method is used, the film which performs dry etching becomes thin and a more detailed pattern can be formed.

[0047](Example 2) The semiconductor device was produced like Example 1 except having used FPM (HF-hydrogen peroxide mixed liquor) which replaces with the HF solution used in Example 1, and has 30-nm the etch rate for /as a penetrant remover at the time of performing washing after drawing 2 (b).

[0048](Example 3) The semiconductor device was produced like Example 2 except having used what carried out 500 ppm (weight reference) addition of EDTA for APM used in Example 2 as a chelating agent as a penetrant remover at the time of performing washing after drawing 2 (b).

[0049](Comparative example 1) Except having washed the penetrant remover at the time of performing washing after drawing 2 (b) using HPM (37wt%HCl/30wt%H₂O₂/H₂O=1/1/6, 80 **) used for washing of the conventional metallic contamination, The semiconductor device was produced like Example 1.

[0050](Comparative example 2) The penetrant remover at the time of performing washing after drawing 2 (b), The semiconductor device was produced like Example 1 except having washed using APM (29wt%NH₃/30wt%H₂O₂/H₂O=1/1/5, 80 **, and an etch rate are 1 nm/m) used for washing of the conventional particle contamination.

[0051](Comparative example 3) After forming a capacitive element on a wafer, without forming an oxide film in the rear face of a silicon wafer in the membrane formation process of drawing 2 (a), After washing using the ammonia solution which has an etch rate of 30 nm/m as a penetrant remover, the semiconductor device was produced like Example 1 except having used APM which has an etch rate of 0.2 nm/m.

[0052]

[Table 1]

(単位: atoms/cm²)

	Ir 汚染量	Pt 汚染量	Cu 汚染量	Pb 汚染量
未洗浄	9.8×10^{11}	5.2×10^{11}	6.3×10^{10}	3.7×10^{12}
実施例 1	D.L. 以下*	D.L. 以下*	2.2×10^8	7.4×10^{10}
実施例 2	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*	6.5×10^{10}
実施例 3	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*
比較例 1	9.2×10^{11}	4.9×10^{11}	7.4×10^{10}	6.5×10^9
比較例 2	4.4×10^{11}	1.8×10^{11}	3.9×10^{10}	1.6×10^{10}
比較例 3	7.9×10^{10}	6.0×10^{10}	2.1×10^{10}	3.7×10^{11}

*) D. L. は 10^8

[0053]In the above-mentioned comparative example 1 and the comparative example 2, iridium and platinum all remained after washing. namely, a ratio -- in the method of the bad precedent 1, although washed using the acidic washing liquid used for the conventional metallic contamination, sufficient removing effect was not acquired. Although washed in the method of the comparative example 2 using the alkaline penetrant remover used for the conventional particle contamination, since the etch rate was insufficient, sufficient removing effect was not acquired. In the comparative example 3, in spite of having used the penetrant remover which has an etch rate equivalent to Example 1, since the oxide film was not formed in a rear face, sufficient removing effect was not acquired. On the other hand, by the method of Example 1, iridium and platinum contamination were removed thoroughly. In Example 2, the copper contamination which remained in Example 2 was able to be removed thoroughly. In Example 3, the lead pollution which remained in Example 1 and Example 2 could be removed thoroughly, and any contamination was able to be washed below to D.L.

[0054]

[Effect of the Invention]In this invention, after forming an oxide film top in the rear face of a semiconductor substrate, a metal-electrode film is formed on a substrate and the metallic contamination produced at the rear face is gradually washed using the drug solution which has a predetermined etch rate.

Therefore, effective washing can be performed.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-315670
(P2000-315670A)

(43)公開日 平成12年11月14日(2000. 11. 14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 1	H 0 1 L 21/304	6 4 1 5 F 0 4 3
	6 4 7		6 4 7 A
21/306		21/308	B
21/308		21/306	B

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-124162

(22)出願日 平成11年4月30日(1999. 4. 30)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 中村 彰信

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 長谷 潮

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

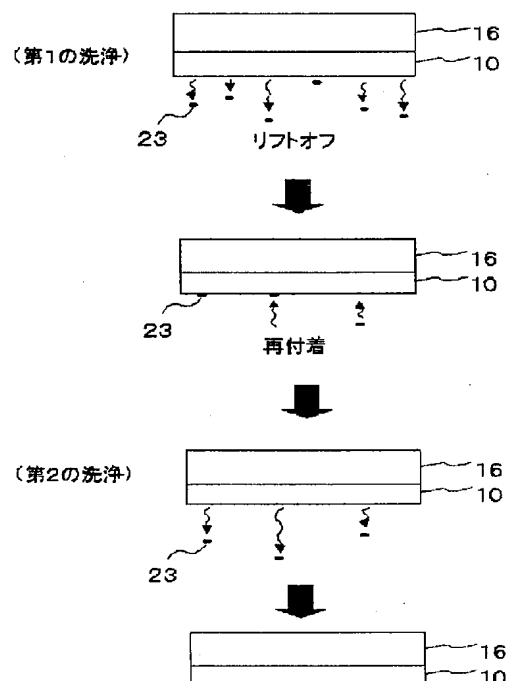
Fターム(参考) 5F043 AA21 AA22 AA31 BB27 BB28
DD19 DD27 DD30 EE05 GG04
GG10

(54)【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 貴金属または貴金属酸化物を成膜した半導体基板に生じる金属汚染を効果的に除去する方法を提供すること。

【解決手段】 所定のエッチング速度を有する第1の洗浄液によって洗浄することにより所望の部位以外に付着した貴金属又は貴金属酸化物を前記第1の洗浄液に分散させる工程と、第2の洗浄液によって、再付着した前記貴金属又は貴金属酸化物を除去する工程とにより半導体基板を洗浄する。この場合、貴金属又は貴金属酸化物を成膜する前に予め基板の少なくとも素子形成部以外の部位に酸化膜を形成しておく。第1の洗浄液は、例えばエッチング速度が毎分3nm以上のHF、あるいはアルカリ性の液体を用いる。第2の洗浄液は、汚染再付着抑制効果の高い洗浄液を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】貴金属または貴金属酸化物を成膜した半導体基板の洗浄方法であって、前記半導体基板を第1の洗浄液によって洗浄することにより所望の部位以外に付着した前記貴金属又は貴金属酸化物を前記第1の洗浄液に分散させる工程と、第2の洗浄液によって、再付着した前記貴金属又は貴金属酸化物を除去する工程とを含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】前記貴金属または貴金属酸化物を成膜する前に少なくとも基板の素子形成部以外の部位に酸化膜が形成されており、前記第1の洗浄液によって前記酸化膜の少なくとも表面部分、もしくは酸化膜と基板表面を除去することを特徴とする請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】前記第1の洗浄液はエッチング速度が毎分3nm以上のものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】前記第1の洗浄液がHFを含むもの、もしくはアルカリ性の液体であることを特徴とする請求項3記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】前記第1の洗浄液が酸化剤、キレート剤、界面活性剤、アルコールの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項3又は4記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】前記第2の洗浄液は、静電反発、立体反発、表面張力等の制御により汚染の再付着を防止する作用を有するものであることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】前記第2の洗浄液は、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化トリメチル（2-ヒドロキシ）エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有するアルカリ性溶液であることを特徴とする請求項6記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項8】前記第2の洗浄液が酸化剤、キレート剤、界面活性剤、アルコールの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6又は7記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項9】前記酸化剤は、過酸化水素水、オゾン、硝酸、硫酸、過塩素酸、酸素より選ばれる少なくとも1種よりなる請求項5又は8記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項10】前記キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N, N-トリ酢酸、またはこれらの塩より選ばれる少なくとも1種よりなる請求項5又は8記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項11】前記貴金属または貴金属酸化物は、Cu、Au、Pt、Ir、Ru、TiN、WN、Ir

O₂、およびRuO₂からなる群から選ばれる一または二以上の材料を含むことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項12】前記洗浄を行う際、超音波を印加することを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は基板を洗浄する方法、特に貴金属または貴金属酸化物を成膜した半導体基板を効果的に洗浄できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、工業的要請から、従来のケイ素酸化物または窒素酸化物の代わりにPZTやBST等の強誘電体を容量絶縁膜として用いる技術が活発に研究されている。また、これらの容量絶縁膜の電極膜としてPtやIr等の金属を用いる方法が広く研究されている。さらに、従来にはない低作動電圧かつ高速書き込み読み出し可能な不揮発性RAMの実用化を目指し、より高精度な薄膜の製造技術が求められている。

【0003】電極膜材料のPtやIr等の金属は耐熱性や導電性に優れ化学的に安定という特性を持つ一方で、これらの材料により汚染が生じた場合には、デバイスの電気特性に大きな影響を及ぼすことになる。このため、強誘電体プロセスにおいて金属汚染の管理は製品の歩留まりを左右するほどに重要な課題となっている。

【0004】以下、貴金属および貴金属酸化物を電極膜に備えた強誘電体容量素子の従来の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

【0005】はじめに、公知の方法を用い、図5(a)のようにMOS型トランジスタをシリコン基板10上に形成する。まず熱酸化によりシリコン酸化膜11を形成する。ついでリンドーパポリシリコン12、WSi13をこの順で成膜した後、これらをパターンニングしてゲート電極を形成する。次に、イオン注入により不純物拡散層14を形成してMOSFETを完成する。次に図5(b)に示すように、層間絶縁膜としてボロンを含んだシリコン酸化膜(BPSG)16をCVD法により成膜した後、コンタクトホールをエッチングにより開口し、ホール内にTi膜17、タングステン膜18をこの順で成膜する。以上によりタングステンプラグが形成される。つづいて図5(c)のように、容量下部電極層21を形成した後、PZT膜20、容量上部電極層19をこの順で形成する。たとえば、容量下部電極層21にはPt/TiN/Ti、容量上部電極層19にはIrO₂/Irの積層構造が用いられ、共にスパッタリング等により形成する。PZT膜はCVD法等により形成する。次に容量上部電極層19の上にフォトレジスト22を形成する(図6(a))。ついで、このフォトレジスト22をマスクとして、容量下部電極層21、PZT膜2

0、および容量上部電極層19をドライエッチングし、所定の形状とする(図6(b))。この一連のプロセスにおいて、基板の裏面には汚染物23が付着する(図6(c))。この汚染物23は、装置搬送系に蓄積した汚染物からの転写やスパッタリング成膜時の回り込み等によって基板裏面に生じるものであり、汚染成分は強誘電体膜材料、電極膜材料、フォトリソ材料、およびこれらの材料とエッチングガスとの反応生成物などである。この汚染物23によって他の基板へのクロス汚染が生じ、特にPtやIr等の電極膜成分による金属汚染の場合にはリーク特性やライフタイム等のデバイスの電気特性が著しく劣化する原因となる。

【0006】半導体基板上の金属不純物の影響については、例えば大見忠弘著「ウルトラクリーンULSI技術」(培風館1995年)第182頁に記されている。この文献によれば、半導体基板上の金属不純物は、PN接合電流リーク、酸化膜耐圧不良、キャリアライフタイム低下等の電気特性劣化をもたらす、これらの劣化を回避するためには16MbitDRAMにおいて半導体基板表面の金属不純物濃度を少なくとも 10^{10} atoms/cm²以下にする必要があると記されている。さらに、レジスタアッシングや反応性イオンエッチングやイオン注入等の工程を有する現状の半導体製造プロセスにおいては、シリコンウエハに対し 10^{13} atoms/cm²程度の金属汚染は避けられないと記されている。

【0007】このような金属汚染の問題を回避するため、半導体製造プロセスにおいて基板の洗浄が行われる。シリコン基板の洗浄においてはRCA洗浄が知られている。RCA洗浄については、1970年6月、アール・シー・エー・レビュー、第31巻、第2号、第187~206頁(RCA Review, P. 187~206, VOL. 31, NO. 2, JUNE, 1970)に記されている。上記文献によれば、RCA洗浄では、酸に可溶性の金属汚染に対しては酸洗浄が、パーティクル汚染に対してはアルカリ洗浄が多く用いられる。酸洗浄に用いる洗浄液として、HPM(塩酸と過酸化水素水の混合液)、SPM(硫酸と過酸化水素水の混合液)、DHF(希フッ酸)などがあり、シリコン表面に付着している金属汚染を洗浄液中に溶解させることによって洗浄する。特に、DHFは酸化シリコンを溶解する作用があるため、自然酸化膜等の除去にも用いられる。一方、アルカリ洗浄では、APM(アンモニア水と過酸化水素水の混合液)が用いられることが多く、シリコンの表面近傍を溶解させて付着粒子をリフトオフして洗浄し、さらにリフトオフされた付着パーティクルとシリコン基板の表面に形成される電気二重層間の静電反発作用等によって再付着を防止する。

【0008】また、特開平7-45580公報に半導体基板上の金属汚染の洗浄方法が開示されている。この発明によれば、HF水溶液を用いて半導体基板を洗浄する

ことによって基板表面の自然酸化膜を除去した後、HF、HCl、H₂O₂および純水の混合液で基板表面を洗浄することにより、Cu等の金属汚染を効果的に除去できるとしている。特開平8-264499公報には、主にCu汚染を対象とした半導体基板の洗浄方法が開示されている。この発明によれば、洗浄液として塩酸またはギ酸と、過酸化水素と、フッ酸とを含有する水溶液を用い、60℃以下の温度で基板表面に接触させることにより、基板表面のCu汚染を除去することができるとしている。

【0009】特開平10-112454公報には、オゾン水とアンモニアを用いる半導体基板上のパーティクル汚染の洗浄方法が開示されている。この洗浄方法では、半導体基板をオゾン水に浸漬して表面を酸化した後、次にオゾン水にアンモニアを混入した洗浄液で基板表面をエッチングすることにより、従来のAPM洗浄の欠点であった過酸化水素の分解やマイクロラフネスの発生を改善し、効果的にパーティクル汚染を除去できるとしている。

【0010】特開平7-22363公報には、シリコン系材料における金属汚染とパーティクル汚染の両方を除去する洗浄方法が開示されている。この発明によれば、シリコン系材料をAPM、HPM、SPM等の洗浄液を用いて前段洗浄した後、最終洗浄工程においてフッ酸に塩酸を添加した液を用いて洗浄することにより、Cu等の重金属汚染、パーティクル汚染、自然酸化膜等の不純物を除去することができるとしている。

【0011】特開昭61-274330公報には、シリコンウエハへのAuの熱拡散工程において、シリコンウエハ表面に残存した余剰なAuを王水を用いて除去する半導体装置の製造方法が開示されている。また、特開平3-236234公報には、半導体基板上のPt配線のパターンニング工程において、エッチング液として50~80%に希釈した王水を用い、さらにエッチング後の基板に残存した不要なPtを前記王水を用いて除去する半導体装置の製造方法が開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PtやIr等の金属汚染は化学的に不活性であるため、HPM、SPM、DHF等の従来の酸性洗浄液を用いて溶解除去することは困難である。

【0013】また、特開平7-45580公報、特開平8-264499公報、特開平7-22363公報に開示された洗浄方法は、Cu、Fe、Ni等の可溶性の重金属汚染に対しては高い洗浄効果が得られるが、PtやIr等の難溶性の貴金属汚染に対しては洗浄効果がほとんど得られない。

【0014】特開平8-264499公報に開示された洗浄方法は、基板のエッチング作用があるため、洗浄効果が得られるものの、基板上に強固に付着したPtやI

r等の貴金属汚染を十分にリフトオフするだけのエッチング速度が得られないために、汚染が残存してしまう問題が生じる。

【0015】また、特開昭61-274330公報、特開平3-236234公報に開示された王水を用いる貴金属の除去方法を本発明における洗浄方法に適用した場合には、王水に可溶性のAu、Pt汚染に対しては洗浄効果が期待できるが、王水に難溶性のIr、Ru汚染に対しては溶解除去することは困難である。

【0016】上述したように、近年における強誘電体プロセスにおいては極めて高度な清浄度が要求されており、上記RCA洗浄等の従来の洗浄方法を用いてもかかる要求に応えることはできなかった。

【0017】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、強誘電体プロセス等において基板裏面に生じる金属汚染を効果的に除去する方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上述したように、従来の金属汚染の洗浄は金属汚染を酸性洗浄液中に溶解して除去するという作用に基づくものであるが、PtやIr等の金属は一般の酸性洗浄液にはほとんど溶解しないため、従来の金属汚染の除去と同様に溶解して除去することは困難である。また、パーティクル汚染の洗浄と同様にリフトオフして除去しようとした場合でも、従来のパーティクル汚染の洗浄に用いる洗浄液では基板に強固に付着したPt、Ir等の貴金属汚染をリフトオフすることは困難であり十分に洗浄することができない。したがって、強誘電体プロセス等において基板に生じたPtやIr等の金属汚染の洗浄は、従来の金属汚染やパーティクル汚染の洗浄とは異なる方法で洗浄することが望ましい。

【0019】本発明者らは、貴金属汚染を従来の金属汚染とは異なる視点から検討し、(1)貴金属は不溶性のパーティクル汚染として基板表面に吸着することと、(2)貴金属のパーティクルはアルカリ溶液中で負に帯電することを実験により見出した。さらに、この結果に基づき、貴金属汚染の洗浄は従来の金属汚染の洗浄に適用される溶解除去ではなく、パーティクル汚染の洗浄に適用される基板のエッチングによる汚染のリフトオフ効果を利用した方法がより効果的であることを見出したものである。本発明者らの実験によれば、従来のパーティクル汚染の洗浄に用いられるAPM等の洗浄液では、貴金属汚染の洗浄に対してエッチング速度が不充分であるために充分なリフトオフ効果が得られず、毎分3nm以上のエッチング速度を有する洗浄液であれば貴金属汚染を十分にリフトオフできることがわかった。

【0020】図9は、シリコン上に付着した汚染の除去率とエッチング速度との関係図である。図9において、汚染の除去率は、所定のエッチング速度を有するHFま

たはアンモニア水溶液に汚染ウエハを5分浸漬洗浄し、洗浄前後のウエハの汚染量を分析して求めたものである。この図より、Pt汚染はPSLパーティクル汚染に比べて除去し難く、また、酸化膜上のPt汚染はシリコン上のものに比べて除去し易いことがわかる。しかしながら、貴金属汚染は通常のパーティクル汚染よりも基板への付着作用が強く、上記洗浄でリフトオフした場合でも酸性洗浄液中では再付着するという貴金属汚染に特有の問題が存在することも実験により明らかとなった(図7(a),(b))。

【0021】この問題に対し、本発明者らは、まず所定のエッチング速度を有する第1の洗浄液を用いて基板を洗浄することで、貴金属汚染をリフトオフして洗浄液中に分散させ、さらに前記洗浄液中において再付着した汚染を汚染再付着抑制効果の高い第2の洗浄液を用いて洗浄することにより、PtやIr等の貴金属汚染を基板上に残存させずに効果的に除去できることを見出した(図8)。このことは、汚染のリフトオフと再付着抑制が効果的に作用していることを示すものと考えられる。

【0022】上記課題を解決する本発明によれば、貴金属または貴金属酸化物を成膜した半導体基板を、第1の洗浄液によって洗浄することにより所望の部位以外に付着した前記貴金属又は貴金属酸化物膜を前記第1の洗浄液に分散させる工程と、第2の洗浄液によって、再付着した前記貴金属又は貴金属酸化物を除去する工程とを含むことを特徴とする半導体基板の洗浄方法が提供される。

【0023】上述の半導体基板の洗浄方法によれば、貴金属または貴金属酸化物を半導体基板上に成膜した後、基板の所望の部位以外に付着した金属汚染を、所定のエッチング速度を有する洗浄液を用いて処理した後、パーティクル除去効果のある薬液で処理して段階的に洗浄を行っている。これにより、基板の所望の部位以外に付着した金属汚染が効果的に除去される。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、貴金属または貴金属酸化物を成膜した半導体基板に付着した汚染の洗浄に特徴を有するものである。したがって本発明における洗浄方法では、洗浄対象は半導体基板上に前記貴金属または貴金属酸化物膜が形成されているものであれば特に制限がない。具体的には容量素子等が挙げられる。容量素子においては、清浄度に対する要求水準が高く、本発明の効果がより顕著に発揮される。また、本発明は基板に付着した金属汚染の洗浄に特徴を有するものであるから、半導体基板の種類は特に限定されず、シリコン基板の他、SOI基板、III-V族半導体材料からなる基板等を用いることもできる。

【0025】貴金属または貴金属酸化物の成膜方法は特に限定されない。例えばPVD法、CVD法、スパッタリング法等の公知の方法により成膜することができる。本発明における貴金属または貴金属酸化物は、例えば容

量素子の下部電極、上部電極として用いられる。容量素子には、たとえば強誘電体等を容量絶縁膜とする容量素子を挙げることができる。ここで強誘電体とは、自発分極を有し、それが電界により反転できる性質を持つ材料をいう。具体的には、BST ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$)、PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)、PLZT ($\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などのペロブスカイト系材料からなる膜（ここで上記化合物いずれについても、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ である。）、 Ta_2O_5 などの金属酸化物を挙げることができる。

【0026】本発明において貴金属または貴金属酸化物を容量素子の電極として用いる場合、電極材料は容量絶縁膜の材料に応じて適宜選択することが望ましい。電極としては種々の材料が用いられるが、Pt、Au、Ir、Ru、Cu、TiN、WN、 IrO_2 、およびRu O_2 からなる群から選ばれる一または二以上の材料を含むものであることが好ましい。化学的安定性、耐熱性、導電性に優れ、容量素子の電極材料として好適な特性を有しているからである。このような材料を選択した場合、本発明の効果はより顕著に発揮される。すなわち、これらの材料を容量素子に適用した場合、化学的安定性、耐熱性、導電性に優れた特性が得られる一方で、これらの材料により汚染が生じた場合には、デバイスに対して著しい電気特性の劣化を生じさせる原因となり、さらに化学的に安定なことから洗浄液を用いて除去することが困難であるという課題を有していた。本発明の方法では、かかる課題が解決されるので、上記材料の優れた特性を十分に活かすことができる。

【0027】酸化膜の成膜方法は特に限定されない。例えばCVD法、酸化性雰囲気中での加熱による酸化方法等の公知の方法により成膜することができる。このような酸化膜は、汚染の付着力を低下させる作用を有すると共に、金属汚染が基板内部に拡散するのを抑制させる作用を有するため、洗浄がより効果的なものとなる。

【0028】本発明における洗浄方法では、所定のエッチング速度を有する薬液を用いて洗浄することにより所望の部位以外に付着した前記貴金属又は貴金属酸化膜を前記第1の洗浄液に分散させる工程と、第2の洗浄液によって、再付着した前記貴金属又は貴金属酸化物を除去する工程とにより基板の所望の部位以外に付着した電極膜成分等を含む汚染を除去するものである。また、第1洗浄工程前、あるいは第2洗浄工程前に他の洗浄を追加しても問題ない。

【0029】本発明の洗浄工程に用いられる洗浄液の種類は特に限定されず、種々のものを用いることができる。例えば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、および水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ)エチルアンモニウム等のアルカリ性溶液、フッ酸、フッ化アンモニウム等の酸性溶液、あるいはこれら

の溶液成分を一または二以上含有すること混合液を用いることができる。

【0030】本発明において第1の洗浄液は、エッチング速度が毎分3nm以上の性能を有するものであることが好ましく、このような洗浄液を用いることにより基板の裏面に付着した汚染物をより一層効果的に除去することができる。

【0031】本発明において第1の洗浄液は、HFを含むもの、もしくはアルカリ性の液体であることが好ましい。このような洗浄液は、成分濃度の調整によって基板のエッチング速度を制御することができ、効果的に洗浄を行うことができるからである。

【0032】本発明において第2の洗浄液は、前記第1の洗浄液よりもエッチング速度が小さいことが好ましい。エッチング速度の小さい薬液は、半導体基板の表面状態を大きく変化させることがなくパーティクルを除去し、再付着を効果的に抑制することができるからである。

【0033】本発明において第2の洗浄液は、表面電位、表面張力、表面吸着量等の制御により静電気的あるいは立体的反発力を生じさせる作用を有することが好ましい。このような作用を有する薬液は、前記第1の洗浄工程において基板上に残存したパーティクル汚染を効果的に除去することができ、より優れた洗浄効果が得られるからである。

【0034】本発明において第2の洗浄液は、汚染の再付着を抑制するものであることが好ましく、特にアルカリ性洗浄液が好適である。アルカリ性洗浄液として、例えば、アンモニア水、アミン類、アンモニウム塩などを含む洗浄液が用いられる。これらのうち、いずれを選択した場合でもアルカリ性であることに起因する静電反発作用が得られ、汚染の再付着を抑制することができる。しかしながら、上記のうち特定の種類のものを選択することにより、さらに多くの利点を得ることができる。たとえば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、および水酸化トリメチル(2-ヒドロキシ)エチルアンモニウムからなる群から選ばれる一または二以上の成分を含有することが好ましい。このような成分を含有する洗浄液を用いれば、基板をエッチングしつつ汚染の再付着を抑制することができ電極材汚染をより一層効果的に除去することができる。また洗浄液成分の残存も少なく、基板等に吸着して特性に悪影響を与えることが少ない。また洗浄後のすすぎ工程を簡略化できるという利点も得られる。このうちアンモニアを含む洗浄液が特に好ましい。洗浄液の残存を特に低減することができ、洗浄後のすすぎ工程を著しく簡略化できる。また洗浄液の濃度等の管理が容易であり、洗浄液組成の変動による処理のばらつきを低減できる。

【0035】本発明において洗浄液は、酸化剤、キレート材、界面活性物質を含有することで洗浄をより効果的

なものにすることができる。ここでキレート化剤とは、金属や金属酸化物、特にエッチング残渣に対してキレート錯体を形成する能力を有する化合物をいい、界面活性物質とは、界面への吸着作用が高い物質のことをいう。

【0036】酸化剤としては過酸化水素、硝酸、硫酸、過塩素酸、オゾン、酸素等を用いることができ、これらの酸化剤が含まれた洗浄液は基板の表面を親水化させることにより汚染の付着力を低下させ再付着を抑制する作用を有し、さらに有機物等の汚染を分解するため、洗浄がより効果的なものなる。

【0037】キレート化剤としては、具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサジアン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等の化合物、またはこれらの塩が挙げられる。塩を用いる場合は、半導体装置の特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。キレート化剤の含有率は、アルカリ性洗浄液に対して好ましくは1ないし10,000ppm、より好ましくは10ないし1,000ppmとする。この濃度が薄すぎると十分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎると基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかる。このようなキレート化剤を用いれば、金属汚染の除去効果が高まるばかりでなく、いったん除去した金属汚染の再付着を効果的に防止することができる。

【0038】界面活性物質としては、例えばアルコール類や界面活性剤等を挙げられる。このような界面活性物質を含む洗浄液は表面張力が低いために基板の表面と汚染との間に浸透し易く、さらに基板表面の表面電位や立体的反発力を制御する作用を有するため、汚染の除去効果を向上させることができるからである。

【0039】本発明において洗浄を行う際、超音波を印加することが好ましい。このようにすることによって洗浄効果を一層高めることができる。この際、超音波の周波数は800kHz以上とすることが好ましい。800kHz未満であると、ウエハにダメージを与えることがあり、また、超音波による洗浄作用が十分に得られない場合がある。本発明においては、種々の洗浄方法を適用することができる。たとえば浸漬法、スプレー法、ロール塗布法、スピンコート法または他の機械的方法によって行うことができる。

【実施例】(実施例1)本実施例は、貴金属電極膜および強誘電体膜を含む容量素子を備えた半導体装置の製造方法の一例を示すものである。本実施例について図1を参照して説明する。

【0040】まず図1(a)のようにMOS型トランジ

スタをシリコン基板10上に形成した。熱酸化によりシリコン基板10表面にゲート酸化膜となるシリコン酸化膜11を膜厚10nm程度形成した。次いでその上に、リンドープポリシリコン12、WSi13を、それぞれ、CVD法により膜厚100nmとして成膜した。つづいてシリコン酸化膜11、リンドープポリシリコン12およびWSi13をパターニングしてゲート電極を形成した。ゲート長は0.3μmとした。次に、イオン注入により不純物拡散層14を形成した。以上のようにして素子分離酸化膜15により分離された領域中にMOSFETを完成した。

【0041】次に図1(b)に示すようにコンタクトプラグを形成した。まず層間絶縁膜としてボロンを含んだシリコン酸化膜(BPSG)16をCVD法により成膜した後、CMP法により平坦化した。ついでコンタクトホールをエッチングにより開口した後、バリアメタルとしてTi膜17を成膜し、さらにその上にタングステン膜18を成膜した。これによりタングステンプラグを形成した。

【0042】次に図1(c)に示すように強誘電体容量を構成する層を形成した。まずTi膜及びTiN膜を連続してスパッタし、その上に100nmのPt膜を形成して容量下部電極層21を形成した。次にCVD法によりPZT膜20(膜厚100nm)を形成した。原料ガスとしては、ビスジピバロイルメタナート鉛、チタンイソポロポキシド、ジルコニウムブトキシドを用い、酸化剤としてNO₂を用いた。成膜時の基板温度は400℃とし、成膜時の真空容器内のガスの全圧は5×10⁻³Torrとした。つづいてIrO₂及びIrをスパッタリング法により成膜し、容量上部電極層19を形成した。次に図2(a)に示すように、容量上部電極層19の上にフォトレジスト22を形成した。レジスト材料としてはクレゾールノボラック系の樹脂を用いた。ついで、このフォトレジスト22をマスクとして、容量下部電極層21、PZT膜20、および容量上部電極層19をドライエッチングし、所定の形状とした(図2(b))。

【0043】この一連のプロセスにおいて、図3(a)に示すように、ウエハの裏面には強誘電体膜材料、電極膜材料およびこれらとエッチングガスとの反応生成物などからなる金属汚染23が付着した。この金属汚染23を、毎分30nmのエッチング速度を有するHF溶液を用いてエッチング処理を行い、次いで毎分0.2nmのエッチング速度を有するアンモニア-過酸化水素混合液を用いて洗浄した。洗浄時間は何れも3分間とした。洗浄に際しては図4に示す装置を用いた。図4に示す装置において、ウエハ24を回転式ウエハ支持台25に汚染面を上方に向け設置した。なお、ウエハ24は回転式ウエハ支持台25に具備されている真空ポンプ(不図示)によって接触部を真空引きして固定した。ウエハ25の汚染面に、貯留槽26、貯留槽27にそれぞれ貯留した

洗浄液（不図示）あるいは純水（不図示）を配管 28 を通しノズル 29 を介して噴霧して洗浄した。この時、回転式ウエハ支持台 25 を回転させることによりウエハ 24 を回転させ、ウエハ 25 の汚染面全体に洗浄液（不図示）を拡散した。さらに、超音波発振器 30 により洗浄液（不図示）には周波数 800 kHz の超音波を印加した。当該洗浄装置を用いて上記ウエハの洗浄を行うことにより、図 3 (a) に示した金属汚染 23 が除去された。

【0044】上記ウエハについて、洗浄前後におけるウエハ裏面に付着しているイリジウム、白金、銅、鉛の汚染量を全反射蛍光 X 線分析 (TRXRF) 装置を用いて分析した。その結果を表 1 に示す。

【0045】つづいて、レジスト剥離液を用いてフォトレジスト 22 を剥離し、PZT 容量を完成した (図 3 (b))。

【0046】本実施例では、Pt 容量下部電極、PZT 膜、IrO₂/Ir 容量上部電極を形成してから、ドライエッチング法によって容量をパターンニングする方法について述べたが、先に、容量下部電極をドライエッチングによってパターンニングした後、PZT の成膜を行い、ついで上部電極を形成し、上部電極をパターンニングしても良い。この方法を用いると、ドライエッチングを行う膜が薄くなり、より微細なパターンが形成できる。

【0047】(実施例 2) 図 2 (b) の後の洗浄を行う際の洗浄液として、実施例 1 で用いた HF 溶液に代えて 30 nm/分のエッチング速度を有する FPM (HF—
(単位: atoms/cm²))

	Ir 汚染量	Pt 汚染量	Cu 汚染量	Pb 汚染量
未洗浄	9.8×10 ¹¹	5.2×10 ¹¹	6.3×10 ¹⁰	3.7×10 ¹²
実施例 1	D.L. 以下*	D.L. 以下*	2.2×10 ⁸	7.4×10 ¹⁰
実施例 2	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*	6.5×10 ¹⁰
実施例 3	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*	D.L. 以下*
比較例 1	9.2×10 ¹¹	4.9×10 ¹¹	7.4×10 ¹⁰	6.5×10 ⁹
比較例 2	4.4×10 ¹¹	1.8×10 ¹¹	3.9×10 ¹⁰	1.6×10 ¹⁰
比較例 3	7.9×10 ¹⁰	6.0×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	3.7×10 ¹¹

*) D. L. は 10⁸

【0053】上記比較例 1 および比較例 2 では、何れも洗浄後にイリジウムおよび白金が残存した。すなわち、比較例 1 の方法では、従来の金属汚染に用いられる酸性洗浄液を用いて洗浄を行ったが十分な除去効果が得られなかった。比較例 2 の方法では、従来のパーティクル汚染に用いられるアルカリ性洗浄液を用いて洗浄を行ったが、エッチング速度が不十分であるために十分な除去効果が得られなかった。また、比較例 3 では、実施例 1 と同等のエッチング速度を有する洗浄液を用いているにもかかわらず、裏面に酸化膜を形成していないために十分な除去効果が得られなかった。これに対し、実施例 1 の方法ではイリジウムおよび白金汚染が完全に除去された。また、実施例 2 では、実施例 2 で残存した銅汚染を完全に除去することができた。さらに、実施例 3 では、実施例 1 および実施例 2 で残存した鉛汚染を完全に除去

過酸化水素混合液)を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして半導体装置を作製した。

【0048】(実施例 3) 図 2 (b) の後の洗浄を行う際の洗浄液として、実施例 2 で用いた APM にキレート剤として EDTA を 500 ppm (重量基準) 添加したものをを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして半導体装置を作製した。

【0049】(比較例 1) 図 2 (b) の後の洗浄を行う際の洗浄液を、従来の金属汚染の洗浄に用いられる HPM (37 wt% HCl/30 wt% H₂O₂/H₂O=1/1/6, 80℃) を用いて洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様にして半導体装置を作製した。

【0050】(比較例 2) 図 2 (b) の後の洗浄を行う際の洗浄液を、従来のパーティクル汚染の洗浄に用いられる APM (29 wt% NH₃/30 wt% H₂O₂/H₂O=1/1/5, 80℃, エッチング速度は毎分 1 nm) を用いて洗浄したこと以外は、実施例 1 と同様にして半導体装置を作製した。

【0051】(比較例 3) 図 2 (a) の成膜プロセスにおいてシリコンウエハの裏面に酸化膜を形成せずにウエハ上に容量素子を形成した後、洗浄液として毎分 30 nm のエッチング速度を有するアンモニア水を用いて洗浄した後、毎分 0.2 nm のエッチング速度を有する APM を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして半導体装置を作製した。

【0052】

【表 1】

することができ、何れの汚染も D. L. 以下まで洗浄することができた。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、半導体基板の裏面に酸化膜上に形成した後、基板上に金属電極膜を形成し、裏面に生じた金属汚染を所定のエッチング速度を有する薬液を用いて段階的に洗浄することにより、効果的な洗浄を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の半導体基板の洗浄方法の一実施例を示す図である。

【図 2】 本発明の半導体基板の洗浄方法の一実施例を示す図である。

【図 3】 本発明の半導体基板の洗浄方法の一実施例を示す図である。

【図4】 本発明の半導体基板の洗浄方法に用いることのできる洗浄装置の概略図である。

【図5】 従来の半導体容量素子の製造方法を示す工程断面図である。

【図6】 従来の半導体容量素子の製造方法を示す工程断面図である。

【図7】 貴金属汚染の洗浄における特有の課題を示す図である。

【図8】 本発明の洗浄方法の作用の説明図である。

【図9】 本発明の洗浄方法の作用の説明図である。

【符号の説明】

10 シリコン基板

11 シリコン酸化膜

12 リンドープシリコン

13 WSi

14 不純物拡散層

15 素子分離酸化膜

16 シリコン酸化膜(BPSG)

17 Ti膜

18 タングステン膜

19 容量下部電極層

20 PZT膜

21 容量上部電極層

22 フォトリソグ

23 金属汚染

24 ウエハ

25 回転式ウエハ支持台

26 薬液槽

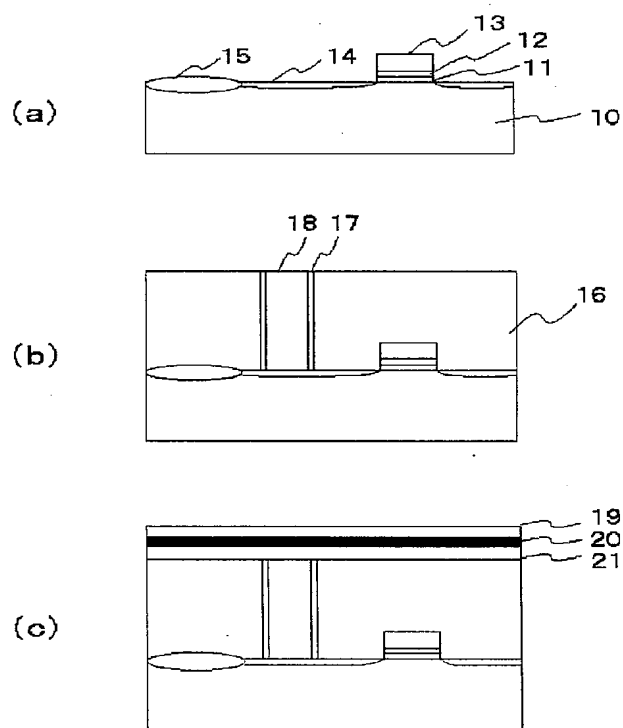
27 薬液槽

28 配管

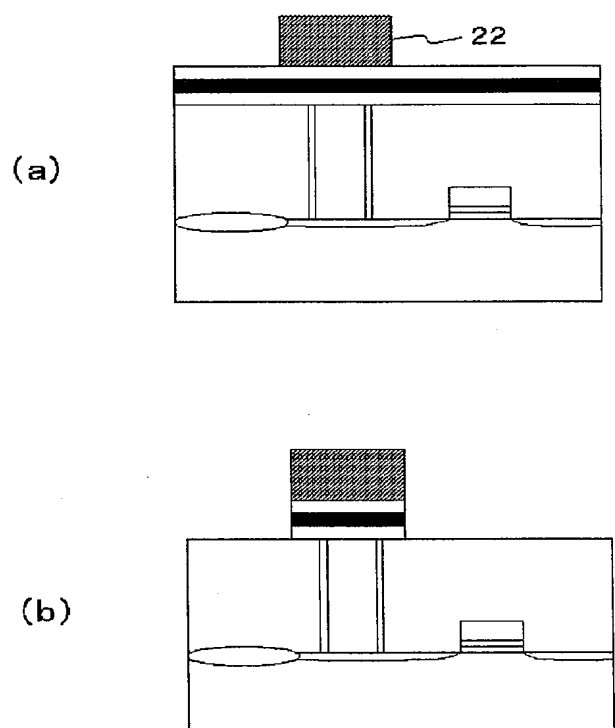
29 ノズル

30 超音波発振器

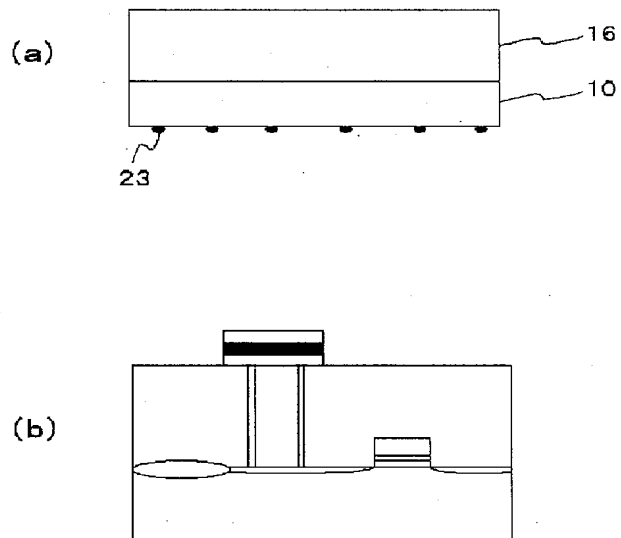
【図1】



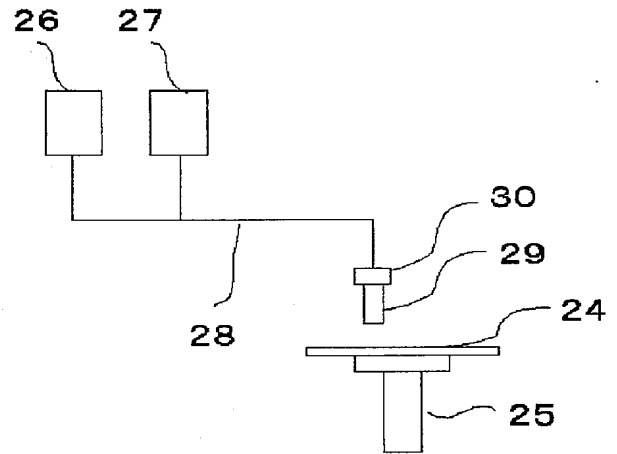
【図2】



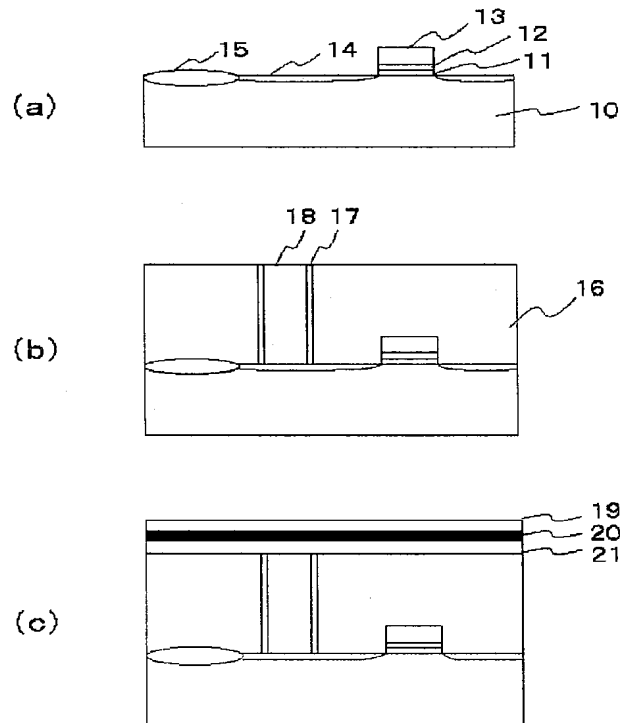
【図3】



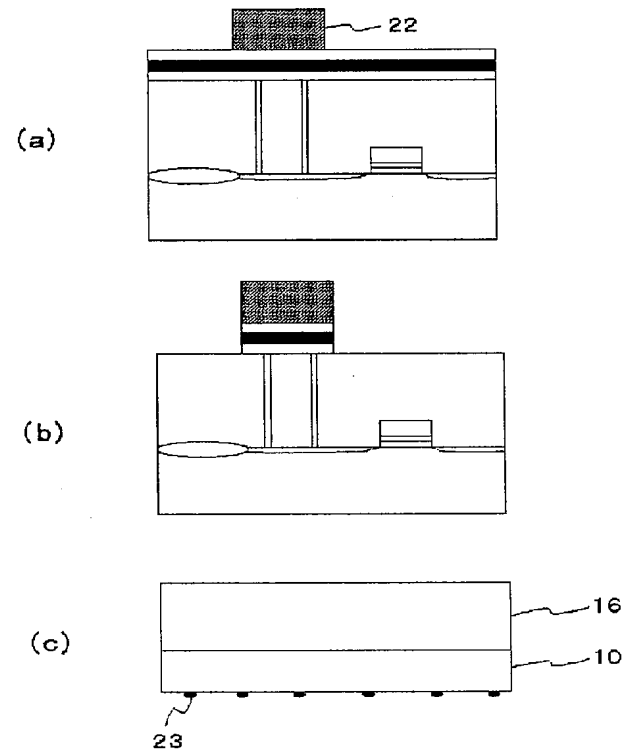
【図4】



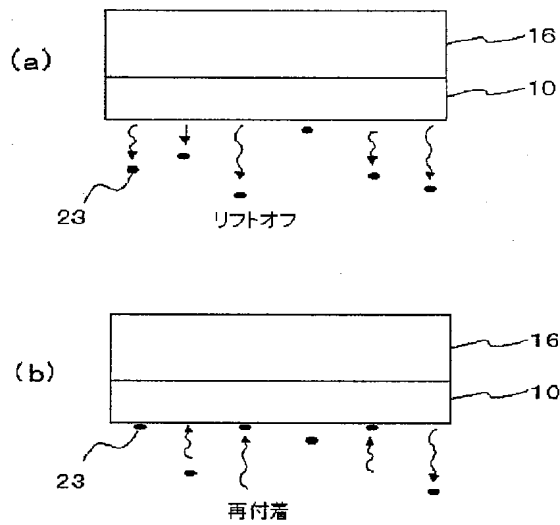
【図5】



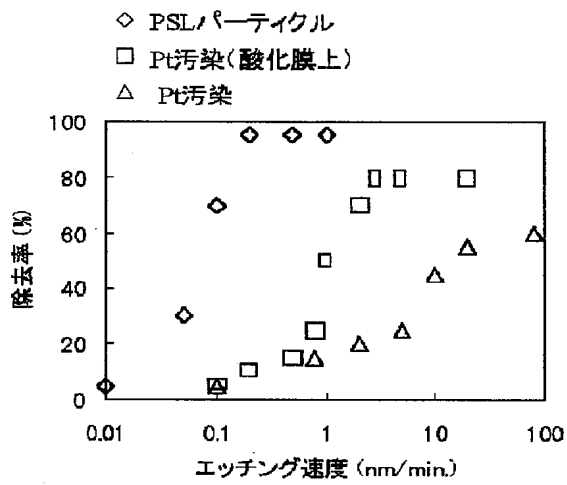
【図6】



【図7】



【図9】



【図8】

